

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09003180 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 01 . 97**

(51) Int. Cl.

C08G 63/80

(21) Application number: **08092728**

(22) Date of filing: **15 . 04 . 96**

(30) Priority: **18 . 04 . 95 JP 07 92760**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **ITO HIROSHI**
KOBAYASHI HIROYA

(54) PRODUCTION OF FLEXIBILIZED POLYESTER RESIN

(57) Abstract:

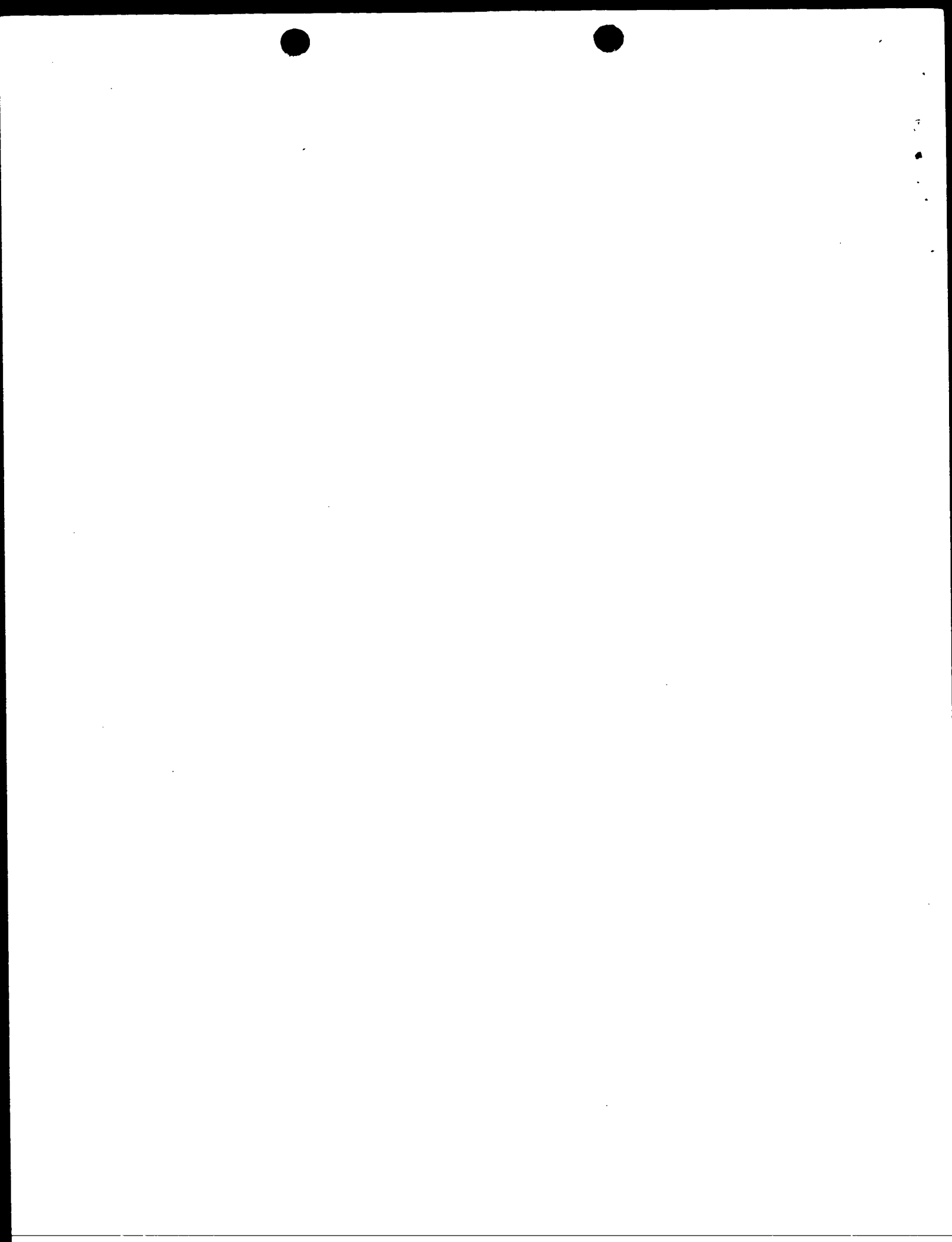
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester resin suffering little bleeding of a plasticizer, having flexibility and suitable as, e.g. a packaging material by melting and reacting an aromatic polyester and an aliphatic polyester of a specified number-average molecular weight.

SOLUTION: An aromatic polyester is produced by using an acid component, such as terephthalic, isophthalic or 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, and a glycol component, such as ethylene glycol or propylene glycol.

Separately, an aliphatic polyester with a number-average molecular weight of 10,000 to 100,000 is produced by, for example, the polycondensation of a polybasic acid, such as succinic or adipic acid, and a glycol component, or the ring-opening polymerization of a cyclic acid anhydride composed mainly of succinic anhydride and a cyclic ether composed mainly of ethylene oxide. The aromatic polyester and the aliphatic polyester are then melted and reacted to produce a flexibilized polyester resin. This resin is free from the deterioration of physical properties due to the randomization reaction caused by heating when molded.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

get translation



(4)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 9 - 3 1 8 0

(43)公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 月 7 日

(51)Int.Cl.⁶
C08G 63/80

識別記号
NML

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08G 63/80

NML

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平 8 - 9 2 7 2 8

(22)出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 4 月 1 5 日

(31)優先権主張番号 特願平 7 - 9 2 7 6 0

(32)優先日 平 7 (1 9 9 5) 4 月 1 8 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 0 0 0 0 0 4 6 2 8

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 伊藤 宏

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
日本触媒機能開発研究所内

(72)発明者 小林 博也

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
日本触媒機能開発研究所内

(54)【発明の名称】 柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】 可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、透明な軟質塩化ビニルに代わる柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法を提供することである。

【解決手段】 本発明は、芳香族ポリエステル単位と数平均分子量 1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 の脂肪族ポリエステル単位とを熔融反応させることを特徴とする柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ポリエステルと数平均分子量 10000~100000 の脂肪族ポリエステルとを熔融反応させることを特徴とする柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 2】 前記脂肪族ポリエステルが、主としてコハク酸またはその酸無水物と、炭素数 2 以上のグリコールまたはその環状エーテルとから成る構造単位を有することを特徴とする請求項 1 記載の柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 3】 前記脂肪族ポリエステルが、熔融あるいは溶媒中に溶解させた無水コハク酸を主成分とする環状酸無水物を仕込んだ反応容器に、重合触媒の存在下で反応容器内の圧力を 0 kgf/cm² ~ 50 kgf/cm² に維持しながら、環状酸無水物 100 重量部に対し 1 時間あたり 3 ~ 90 重量部の割合で酸化エチレンを主成分とする環状エーテルを逐次的に添加して得られた開環共重合体である請求項 1 または 2 に記載の柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法に関する。柔軟化されたポリエステル樹脂は、軟質塩化ビニル樹脂に代わる透明性の高い軟質材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリエステルの代表例であるポリエチレンテレフタレート (PET) は、良好な機械強度、熱的特性、湿度特性、透明性、その他の多くの優れた特性から、繊維、成形材料、包装材料、磁気記録材料などの幅広い分野で使用されているが、柔軟性が乏しいため、ラッピング用フィルムなどには用いられておらず、透明性の高い軟質材料としては軟質塩化ビニルなどが主として使用されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、軟質塩化ビニルでは、経時的な可塑剤のブリードアウトが起り人体に害を与える等問題点を有していた。さらに、焼却処理では環境問題を有しており軟質塩化ビニルにかわる透明性の高い軟質材料として、柔軟化ポリエステル樹脂が期待されていた。

【0004】 これらを解決する手段として脂肪族ポリエステル成分と芳香族ポリエステル成分から成るブロックコポリエステルが提案されてきたが、脂肪族ポリエステルの数平均分子量が低いため成型の際の加熱で起こるランダム化反応による物性低下が著しかった。

【0005】 そこで、本発明の目的は、これらの従来技術の欠点を解消せしめ、可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、透明な軟質塩化ビニルに代わる柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法を提供することで

ある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、芳香族ポリエステルと特定の脂肪族ポリエステルの熔融反応させることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、芳香族ポリエステルと数平均分子量 10000~100000 の脂肪族ポリエステルの熔融反応させることを特徴とする柔軟化されたポリエステル樹脂の製造方法である。

10 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる芳香族ポリエステルは、主としてテレフタル酸と炭素数 2 以上のグリコールを用いて、公知の方法により得ることができる。テレフタル酸以外の多塩基酸としては、例えばイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが挙げられ、これらを小割合共重合したものであっても良い。炭素数 2 以上のグリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール等が挙げられる。これらのうちで、得られる芳香族ポリエステルの融点、経済性を考慮するとテレフタル酸とエチレングリコール、テレフタル酸と 1, 4-ブタンジオールの組合せが好ましい。

【0008】 上記如き芳香族ポリエステルは、更に二無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如き三官能以上の多官能化合物の一種以上を、必要により少量共重合したポリエステルであっても良い。

【0009】 本発明に用いる脂肪族ポリエステルの分子量は数平均で、10000~100000 の範囲であるが、好ましくは 25000~80000、更に好ましくは 40000~70000 である。脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルのランダム化反応による物性低下を防ぐためには脂肪族ポリエステルの数平均分子量が少なくとも 10000 以上必要である。これよりも低くなるとランダム化による物性低下が著しくなる。鎖延長剤と反応させて高分子量化することも可能であるが、工程が多段階になったり、使用した鎖延長剤がフィルムのフィッシュアイの原因になったりして工業的に不利である。熱的な劣化や強度などを考慮すると脂肪族ポリエステルの数平均分子量は 25000 以上が好ましく、40000 以上が更に好ましい。また、数平均分子量を 100000 以上にするには反応に長時間要し、工業的に不利である。長時間反応することで分解等により生成する揮発分が多くなるので、数平均分子量は 100000 以

aliphatic

40

50

下であり、80000以下が好ましく、70000以下が更に好ましい。

【0010】本発明に用いる脂肪族ポリエステルを得るには、

(i) 多塩基酸 (あるいはそのエステル) とグリコールを重縮合する方法

(ii) 環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法等が挙げられる。

【0011】(i) の方法で用いられる多塩基酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸あるいはそれらのエステル等が挙げられ、グリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール等が挙げられる。また、グリコール成分の一部としてポリオキシアルキレングリコールを使用することも可能であり、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールおよびこれらの共重合体が例示される。

【0012】脂肪族ポリエステルの製造に際しては多塩基酸 (あるいはそのエステル) 成分およびグリコール成分の全量を初期混合し反応させてもよく、または反応の進行にともなう分割して添加してもさしつかえない。重縮合反応としては通常のエステル交換法またはエステル化法さらには両方の併用によっても可能であり、また必要により反応容器内を加圧または減圧にすることにより重合度を上げることができる。エステル交換反応には通常、少量の触媒を用いる必要がある。触媒としては、通常用いられているものであれば特に制限はないが、Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, Hf, V, Ir, La, Ce, Li, Ca, Mg, Sn, Ba, Ni 等の有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が挙げられる。触媒の使用量は、通常得られる脂肪族ポリエステル100重量部に対して、0.001~5重量部であり、このましくは0.01から0.5重量部である。

【0013】以上の(i)の方法により、前記多塩基酸 (あるいはそのエステル) と前記グリコールとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが得られる。これらのうちで、得られる脂肪族ポリエステルの融点、ガラス転移点、経済性を考慮すると、コハク酸と炭素数2以上の前記グリコールとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが好ましく、コハク酸とエチレングリコールとからなる構造単位、及び/またはコハク酸と1, 4-ブタンジオールとからなる構造単位を有する脂肪族ポ

リエステルがさらに好ましい。

【0014】(ii)の方法で用いられる環状酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、等が挙げられる。環状エーテルとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン、オキセパン、1, 3-ジオキソランなどが挙げられる。開環重合は公知の開環重合触媒を用い、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

【0015】以上の(ii)の方法により、前記環状酸無水物と前記環状エーテルとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが得られる。これらのうちで、得られる脂肪族ポリエステルの融点、ガラス転移点、経済性を考慮すると、無水コハク酸と前記環状エーテルとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが好ましく、無水コハク酸とエチレンオキシドとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルがさらに好ましい。

【0016】このような脂肪族ポリエステルのなかで、比較的短い時間で工業的に効率よく製造できる方法としては、(ii)の環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法がより好ましい。

【0017】以下に、(ii)の環状酸無水物と環状エーテルの開環重合についてさらに詳しく説明する。

【0018】(ii)の方法に用いられる無水コハク酸等の環状酸無水物は、これまで単独重合しないことが知られていた。このような単独重合しない環状酸無水物に対し、重合触媒の存在下に環状エーテルを逐次的に添加して重合させることによって、実質的に酸成分とアルコール成分が交互共重合したポリエステルが短時間で生成させ得る。

【0019】該重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。溶媒中での重合では環状酸無水物は溶媒に溶解させて用い、塊状重合では環状酸無水物を溶融させてから本発明に用いる。

【0020】溶媒中での重合は、回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの不活性溶媒をあげることができる。

【0021】重合触媒としては、特に限定はなく、通常ポリエステルを開環重合する際に使用するものを用いる。例えばテトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-iso-プロポキシジルコニウム、テトラ-n-プロポキシジルコニウム、テトラ-t-プロポキシジルコニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-n-プロポキシアルミニウム、トリ-iso-プロポキシアル

acid
anhydride

Successive anhydride

ミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリ-*i*-
 s-ブトキシアルミニウム、トリ-sec-ブトキシ
 アルミニウム、モノ-sec-ブトキシジ-*i*-s-
 プロボキシアルミニウム、エチルアセトアセテートアル
 ミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エ
 チルアセトアセテート)、テトラエトキシチタン、テト
 ラ-*i*-s-プロボキシチタン、テトラ-*n*-プロボキ
 シチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-sec-
 ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、トリ-
i-s-プロボキシガリウム、トリ-*i*-s-プロ
 ボキシアンチモン、トリ-*i*-s-ブトキシアンチモ
 ン、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリ-
i-s-プロボキシボロン、トリ-*n*-プロボキシボロ
 ン、トリ-*i*-s-ブトキシボロン、トリ-*n*-ブトキ
 シボロン、トリ-sec-ブトキシボロン、トリ-*t*-
 ブトキシボロン、トリ-*i*-s-プロボキシガリウム、
 テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマ
 ニウム、テトラ-*i*-s-プロボキシゲルマニウム、テト
 ラ-*n*-プロボキシゲルマニウム、テトラ-*i*-s-ブ
 トキシゲルマニウム、テトラ-*n*-ブトキシゲルマニウ
 ム、テトラ-sec-ブトキシゲルマニウム、テトラ-
t-ブトキシゲルマニウムなどの金属アルコキド；五塩
 化アンチモン、塩化亜鉛、臭化リチウム、塩化すず(I
 V)、塩化カドミウム、三フッ化ホウ素ジエチルエー
 テルなどのハロゲン化物；トリメチルアルミニウム、トリ
 エチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライ
 ド、エチルアルミニウムジクロライド、トリ-*i*-s-
 プチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジメ
 チル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛などのアル
 キル亜鉛；トリアリルアミン、トリエチルアミン、トリ-
n-オクチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの
 三級アミン；リンタングステン酸、リンモリブデン
 酸、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸およびその
 アルカリ金属塩；酸塩化ジルコニウム、オクチル酸ジ
 ルコニール、ステアリン酸ジルコニール、硝酸ジルコニ
 ールなどのジルコニウム化合物等が挙げられ、中でもオク
 チル酸ジルコニール、テトラアルコキシジルコニウム、
 トリアルコキシアルミニウム化合物が特に好ましい。重
 合触媒の使用量には特に制限はないが、通常環状酸無水
 物および環状エーテルの合計量に対して0.001~1
 0重量%である。重合触媒の添加方法は環状酸無水物に
 添加しておいてもよく、環状エーテルのように逐次添加
 してもよい。

【0022】重合温度は、環状酸無水物と環状エーテル
 が反応する温度であれば特に制限はないが、10~25
 0℃、好ましくは50~150℃、さらに好ましくは1
 00~150℃である。反応に際して、反応容器内の圧
 力は反応温度および溶媒の有無や溶媒の種類によって異
 なるが、環状エーテルの逐次的な添加による圧力の上昇
 に伴う未反応環状エーテルの増加は、反応生成物中のポ

リエーテル成分を増やすことになり好ましくない。した
 がって、反応容器内の圧力は常圧~50kgf/cm²が好ま
 しく、より好ましくは常圧~15kgf/cm²となるように
 環状エーテルを添加する。

【0023】環状エーテルの逐次添加は、環状酸無水物
 100重量部に対し1時間あたり環状エーテルを3~9
 0重量部が好ましく、より好ましくは5~50重量部の
 割合で行なう。

【0024】環状エーテルの添加速度が下限の3重量部
 より遅い場合には、反応が長時間となり生産性が低下す
 るなど工業的に好ましくない。また、上限の90重量部
 より速い場合には、反応生成物中のポリエーテル成分が
 増加して融点の低いポリエステルしか得られなくなる。

【0025】なお、環状エーテルの逐次添加とは、環状
 エーテルを一括して添加しないことであり、連続的に滴
 下する方法や多段階に分割して断続的に添加する方法の
 いずれでもよい。好ましくは添加量が経時的に大きく変
 動しないように連続的に添加するのがよい。

【0026】以上の(i i)の方法の好ましい実施態様
 としては、具体的には、溶融あるいは溶媒中に溶解させ
 た無水コハク酸を主成分とする環状酸無水物を仕込んだ
 反応容器に、重合触媒の存在下で反応容器内の圧力を0
 kgf/cm²~50kgf/cm²に維持しながら、環状酸無水物
 100重量部に対し1時間あたり3~90重量部の割合
 で酸化エチレンを主成分とする環状エーテルを逐次的に
 添加することが挙げられ、こうして得られた開環共重
 合体の脂肪族ポリエステルを用いることが好ましいもので
 ある。

【0027】(i i)の方法における環状酸無水物およ
 び環状エーテルの反応比率は、これらのモル比で40/
 60~60/40の比率となるようにするのが好まし
 く、残存環状酸無水物および脂肪族ポリエステルの末端
 カルボキシル基がポリエステルの物性を低下させること
 を考慮すると環状エーテルを過剰に添加するために40/
 60~49/51の比率となるようにするのがさらに
 好ましい。このようにすることにより、脂肪族ポリエス
 テルの末端カルボキシル基の50%未満がカルボキシル
 基となり、耐熱性が向上する。この比率の範囲をはずれ
 ると、未反応モノマーが増大して収率が低下することが
 ある。本発明で前記モル比を考慮して決定した所定量の
 環状エーテルを逐次添加し終わった後、前記反応温度で
 重合を継続して熟成するのが好ましい。熟成反応後に重
 合系から生成したポリエステルを分離すればよい。

【0028】(i)、(i i)の方法によって得られた
 脂肪族ポリエステルも数平均分子量が10000よりも
 低い場合、さらにエステル交換反応で高分子量化しても
 良いし、種々の鎖延長剤と反応させて高分子量化しても
 良い。

【0029】鎖延長剤としては、イソシアナート、エポ
 キシ、アジリジン、オキサゾリン、多価金属化合物、多

官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。

【0030】イソシアナート化合物としては特に制限はないが、一分子中にイソシアナート基を二個以上有するものであり、例えば、トリレンジイソシアナート（「TDI」とも言う）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（「MDI」とも言う）、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、メタキシリレンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化トリレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等のイソシアナート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）の如きビュレットポリイソシアナート化合物；デスモジュールIL、IIL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業（株）製）の如きイソシアヌレート環を有するポリイソシアナート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）の如きアダクトポリイソシアナート化合物、コロネートIIL（日本ポリウレタン社製）の如きアダクトポリイソシアナート化合物等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアナートを使用しても構わない。

【0031】脂肪族ポリエステルとイソシアナート化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、イソシアナート化合物が有するイソシアナート基と脂肪族ポリエステルが有する水酸基との比率（ NCO/OH （モル比））が0.5～3.0であることが好ましく、0.8～1.5であることがより好ましい。

【0032】なお、脂肪族ポリエステルとイソシアナート化合物とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0033】エポキシ化合物としては特に制限はないが、分子中に少なくとも二個エポキシ基を有するものであり、例えば、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジレステル、o-フタル酸ジグリシジレステル、テレフタル酸ジグリシジレステル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジ

グリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0034】エポキシ化合物との反応は、まず環状酸無水物と環状エーテルを開環重合させ、得られた脂肪族ポリエステルとエポキシ化合物を反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルとエポキシ化合物を同時に開環反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルとエポキシ化合物を同時に開環反応させ、さらにエポキシ化合物を反応させる方法がある。

【0035】なお、脂肪族ポリエステルとエポキシ化合物との反応を促進するために、必要に応じて、3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0036】アジリジン化合物としては特に制限はないが、例えば2, 2'-ビスヒドロキシメチルプロパノールトリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、エチレングリコールビス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、ポリエチレングリコールビス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、プロピレングリコールビス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、ポリプロピレングリコールビス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、テトラメチレングリコールビス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、ポリテトラメチレングリコールビス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、N, N'-テトラメチレンビスエチレン尿素、N, N'-ペンタメチレンビスエチレン尿素、N, N'-ヘキサメチレンビスエチレン尿素、N, N'-ヘプタメチレンビスエチレン尿素、N, N'-オクタメチレンビスエチレン尿素、N, N'-フェニレンビスエチレン尿素、N, N'-トルイレンビスエチレン尿素、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ビスエチレン尿素、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ビスエチレン尿素、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ビスエチレン尿素、ジフェニルメタンP, P-ビスエチレン尿素等が挙げられる。これらの一種または二種以上を用いることができる。

【0037】アジリジン化合物の使用量は脂肪族ポリエステルに対して0.001～10重量%であり、より好ましくは0.01～5重量%である。

【0038】オキサゾリン化合物としては特に制限はないが、例えば、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 2'-ビス-（2-オキサゾリン）、2, 2'-メチレンビス-（2-オキサゾリン）、2, 2'-エチレンビス-（2-オキサゾリン）、2, 2'-トリメチレンビス-

スー(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等が挙げられる。これらの中から一種または二種以上を用いることができる。さらに好ましくは2, 2'-m-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィドである。

【0039】脂肪族ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、オキサゾリン化合物が有する2-オキサゾリン基(Ox)と脂肪族ポリエステルが有するカルボキシル基(COOH)との比率(Ox/COOH(モル比))が0.5~10.0であることが好ましく、0.8~5.0であることがより好ましい。

【0040】なお、脂肪族ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応を促進するために、必要に応じて、酸性化合物のアミン塩等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0041】多価金属化合物としては特に制限はないが、2価以上の有機金属化合物、金属塩および/または金属アルコキシドなどが挙げられる。

【0042】2価以上の有機金属化合物および/または金属塩の好ましい金属としては、亜鉛、カルシウム、銅、鉄、マグネシウム、コバルト、バリウムなどが挙げられる。さらに好ましくは中和後、反応系中から多価金属化合物の対アニオンを揮発分として分離・回収できる亜鉛(II)アセチルアセトネート、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、炭酸亜鉛などが挙げられる。

【0043】金属アルコキシドとしてはアルミニウムイソプロポキシド、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチレート、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、テトラステアリルオキシチタンなどが挙げられる。

【0044】脂肪族ポリエステルと多価金属化合物との反応比率は特に限定されないが、脂肪族ポリエステル末端のカルボキシル基と2価以上の有機金属化合物および/または金属塩との中和反応の場合、例えば、金属化合物とポリエステルが有するカルボキシル基との比率(金属化合物/COOH(モル比))が0.1~2.0であることが好ましく、0.2~1.2であることがより好ましい。

【0045】脂肪族ポリエステル末端の水酸基と金属アルコキシドとの反応の場合、例えば、金属化合物と脂肪族ポリエステルが有する水酸基との比率(金属化合物/OH(モル比))が0.1~2.0であることが好ましく、0.2~1.2であることがより好ましい。

【0046】多官能酸無水物としては特に制限はないが、例えば、二無水ピロメリット酸、ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、無水マレイン酸単独重合体、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-エチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0047】多官能酸無水物との反応は、まず環状酸無水物と環状エーテルを開環重合させ、得られた脂肪族ポリエステルと多官能酸無水物を反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルと多官能酸無水物を同時に開環反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルと多官能酸無水物を同時に開環反応させ、さらに多官能酸無水物を反応させる方法がある。

【0048】多官能酸無水物の使用量は脂肪族ポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0049】リン酸エステルまたは亜リン酸エステルとしては特に制限はないが、ジエステル、トリエステルいずれでもよくエステル基としては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、2-エチルヘキシルなどが挙げられるが反応性、経済性を考慮するとメチル、エチル、フェニルが好ましい。

【0050】リン酸エステルまたは亜リン酸エステルの使用量は脂肪族ポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0051】鎖延長剤と脂肪族ポリエステルの反応温度は20~250℃が好ましく、より好ましくは100~200℃である。

【0052】鎖延長剤と脂肪族ポリエステルとの反応方法は特に制限はないが、脂肪族ポリエステルの適当な溶媒に溶かして鎖延長剤と反応させる方法、脂肪族ポリエステルの加熱溶融させて鎖延長剤と反応させる方法などが挙げられる。

【0053】このようにして得られた芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルの溶融反応させることにより本発明の柔軟化ポリエステル樹脂組成物が得られる。

【0054】溶融反応としては、エステル交換反応、種々の鎖延長剤との反応が挙げられる。溶融反応は反応せしめる芳香族ポリエステルの種類、脂肪族ポリエステルの種類、その末端基の濃度、鎖延長剤の種類、反応系内の水分率等種々の条件により異なるが一般的には、窒素

気流中、150℃以上、好ましくは200℃以上、更に好ましくは250℃以上、加圧または減圧または常圧下の何れかで行われる。

【0055】鎖延長剤としては、前記のイソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、多価金属化合物、多官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。

【0056】脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの反応比率は特に制限はないが、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの重量比で5/95~95/5となるようにするのが好ましい。脂肪族ポリエステルがこの範囲より少ないと柔軟化の効果が少なくなり好ましくない。またこの範囲より多いと融点が低くなり好ましくない。

【0057】本発明で言う柔軟化とは、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの反応によって得られたポリエステル樹脂を260℃、150kgf/cm²、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ200ミクロンのフィルムを作成し、ASTM-D882-90(A法)に準じて引張弾性率を測定したときの値が10~20000kgf/cm²、好ましくは100~10000kgf/cm²であること言う。引張弾性率が10kgf/cm²未満の場合、適度な腰がなくなり取り扱いにくい。引張弾性率が20000kgf/cm²を超える場合、柔軟性がなくなり包装材料としての特徴がなくなる。

【0058】脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルのランダム化反応の抑制・防止にリン系化合物、硫黄エステル系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物を必要により添加することができる。

【0059】このようにして得られた柔軟化されたポリエステル樹脂に、必要に応じて他の成分、例えば結晶核剤、顔料、染料、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、帯電防止剤、安定剤、充填剤、強化材、難燃剤、可塑剤、他の重合体を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、例中の部は重量部を表わす。実施例で実施した評価方法は以下の通りである。結果をまとめて、表1および表2に示した。

【0061】(分子重) ゲルパーミエーションクロマトグラフを用いてポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

【0062】(融点) DSC(セイコー電子工業社製SSC5200型)を用いて、サンプル20mgを窒素気流下で280℃、5分間溶融保持し、ついで液体窒素で急冷した。このサンプルを6℃/分の速度で昇温する過

程で結晶溶融に基づく吸熱ピーク温度を融点とした。

【0063】(引張試験) 260℃、150kgf/cm²、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ200ミクロンのフィルムを作成し、ASTM-D882-90(A法)に準じて破断強度、破断伸び、引張弾性率を測定した。

【0064】(実施例1) オートクレーブに無水コハク酸500、0部およびオクチル酸ジルコニール4、90部を加え、窒素置換を行った。次いで攪拌下にオートクレーブを徐々に130℃まで昇温して無水コハク酸を溶融し、同温度でオートクレーブ内の圧力を4、0~8、5kgf/cm²に維持しながら、酸化エチレン231、1部を1時間あたり58部の添加速度で4、0時間にわたって連続的に導入した。酸化エチレン導入後130℃で1、0時間熱成反応を行ってから系を常温にもどすことにより、重合生成物を得た。得られた重合生成物をクロロホルムに溶解させてテトラヒドロフラン中で沈澱精製する操作を3回繰り返して脂肪族ポリエステル(1)を得た。この脂肪族ポリエステル(1)の収率を求めたところ99、2%であった。また、GPC測定による数平均分子量は13500、DSCによる融点は101、2℃であった。

【0065】得られた脂肪族ポリエステル(1)25、0部とポリエチレンテレフタレート(錦紡(株)製ベルベットEFG-7)75、0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0、1~0、2mmHgの減圧下、280℃の条件で1、0時間反応させ、柔軟化されたポリエステル樹脂(1)を得た。

【0066】(実施例2) 実施例1で得られた脂肪族ポリエステル(1)85、6部とポリエチレンテレフタレート(錦紡(株)製ベルベットEFG-7)85、6部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0、1~0、2mmHgの減圧下、280℃の条件で1、0時間反応させ、柔軟化されたポリエステル樹脂(2)を得た。

【0067】(実施例3) 実施例1で得られた脂肪族ポリエステル(1)12、0部を温度計、攪拌装置、窒素導入管を付した50ミリリットルのセパラブルフラスコに加え、窒素置換を3回おこなった後、窒素気流中、ドライアイス-メタノールに浸したトラップを備えた真空ポンプで0、9~1、1mmHgの減圧下、温度240℃の条件で2、5時間反応させ、脂肪族ポリエステル(2)を得た。GPC測定による数平均分子量は52000、DSC測定による融点は、102、2℃であった。

【0068】得られた脂肪族ポリエステル(2)25、0部とポリエチレンテレフタレート(錦紡(株)製ベルベットEFG-7)75、0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0、1~0、2mmHgの減圧下、280℃の条件で1、0時間反応させ、柔軟化されたポリエステル樹脂(3)を得た。

【0069】(実施例4) 実施例3で得られた脂肪族ポ

リエステル(2)40.0部とポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)60.0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0.1~0.2mmHgの減圧下、280℃の条件で1.5時間反応させ、柔軟化されたポリエステル樹脂(4)を得た。

【0070】(比較例1)温度計、攪拌機、窒素導入管および分流冷却器を備えた容量200ミリリットルのセパابلフラスコに無水コハク酸60.06部、エチレングリコール37.24部およびオクチル酸ジルコニール0.36部を加え、窒素置換を行った。次に106~170℃、3.5時間反応させ、重合生成物を得た。GPC測定による数平均分子量は2100であった。

【0071】得られた重合生成物25.0部とポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)75.0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0.1~0.2mmHgの減圧下、280℃の条件で1.0時間反応させ、ポリエステル樹脂(1')を得た。

【0072】(比較例2)ポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)を用い、本発明の柔軟化されたポリエステル樹脂(1)~(3)と物性を比較した。

【0073】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
脂肪族ポリエステル：芳香族 ポリエステル (重量比)	1 : 3	1 : 1	1 : 3	2 : 3
融点(℃)	225	212	231	213
破断強度(kgf/cm ²)	224	241	260	230
破断伸び(%)	420	438	450	420
引張弾性率(kgf/cm ²)	8700	1400	9200	180

【0074】

30 【表2】

	比較例1	比較例2
脂肪族ポリエステル：芳香族 ポリエステル (重量比)	1 : 3	1 : 1
融点(℃)	187	263
破断強度(kgf/cm ²)	189	2450
破断伸び(%)	380	150
引張弾性率(kgf/cm ²)	6700	40000

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、脂肪族ポリエステル成分と芳香族ポリエステル成分とからなるブロックコポリ

エステルの成型の際の加熱で起こるランダム化反応による物性低下がなく、可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、透明な軟質塩化ビニルに代わる柔軟化さ

れたポリエステル樹脂が効率良く製造できる。該樹脂

は、包装材料や日用雑貨品等に有効に使用できる。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of polyester resin which turned flexibly. The polyester resin which turned flexibly is useful as a high elasticity material of the transparency replaced with a soft polyvinylchloride resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the polyethylene terephthalate (PET) which is the example of representation of an aromatic polyester was used in broad fields, such as fiber, a molding material, wrapping, and magnetic-recording material, from a good mechanical strength, thermal property, and humidity property, transparency, and the property that was excellent in other [many of], since flexibility was scarce, it was not used for the film for wrapping, but the elasticity vinyl chloride etc. was mainly used as a high elasticity material of transparency.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the elasticity vinyl chloride, the bleed out of a plasticizer with time happened and it had troubles, such as doing damage to a human body. Furthermore, in incineration processing, flexible-ized polyester resin was expected as a high elasticity material of the transparency which has the environmental problem and changes to an elasticity vinyl chloride.

[0004] Although the block KOPORI ester which consists of an aliphatic polyester component and an aromatic-polyester component as a means to solve these had been proposed, the physical-properties fall by the randomization reaction which occurs by heating at the time of the number average molecular weight of aliphatic polyester being molding for a low reason was remarkable.

[0005] then, the purpose of this invention is that make the fault of such conventional technology cancel and the bleed out of a plasticizer offers the manufacture method of polyester resin which has flexibility few and is replaced with a transparent elasticity vinyl chloride and which turned flexibly

[0006]

[Means for Solving the Problem] By carrying out the melting reaction of an aromatic polyester and the specific aliphatic polyester, this invention persons found out that the above-mentioned purpose could be attained, and reached this invention. That is, this invention is the manufacture method of polyester resin which is characterized by carrying out the melting reaction of an aromatic polyester and the aliphatic polyester of number average molecular weight 10000-1 million and which turned flexibly.

[0007]

[Embodiments of the Invention] The aromatic polyester used for this invention can be obtained by the well-known method mainly using a terephthalic acid and a two or more-carbon number glycol. As polybasic acid other than a terephthalic acid, an isophthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, a diphenyl carboxylic acid, difenoxycarboxylic acid, a diphenylsulfone dicarboxylic acid, a diphenyl-ether dicarboxylic acid, etc. are mentioned, for example, and small rate copolymerization of these may be carried out. As a two or more-carbon number glycol, ethylene glycol, a propylene glycol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol,

a deca methylene glycol, etc. are mentioned, for example. When the melting point of the aromatic polyester obtained and economical efficiency are taken into consideration among these, the combination of a terephthalic acid, ethylene glycol and a terephthalic acid, and 1 and 4-butanediol is desirable.

[0008] the above-mentioned **** aromatic polyester -- further -- you may be polyester which carried out little copolymerization more than of a kind of the multifunctional compound of three or more organic functions like 2 pyromellitic dianhydride and benzophenone tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride, a trimethylol propane, and a pentaerythritol as occasion demands

[0009] although the molecular weight of the aliphatic polyester used for this invention is a number average and it is the range of 10000-100000 -- desirable -- 25000-80000 -- it is 40000-70000 still more preferably In order to prevent the physical-properties fall by the randomization reaction of aliphatic polyester and an aromatic polyester, the number average molecular weight of aliphatic polyester is or more at least 10000 need. If it becomes lower than this, the physical-properties fall by randomization will become remarkable. Although it is also possible to make it react with a chain extension agent, and to carry out macromolecule quantification, a process becomes a multi-stage story, or the used chain extension agent causes a fish eye of a film, and it is industrially disadvantageous. When thermal degradation, thermal intensity, etc. are taken into consideration, as for the number average molecular weight of aliphatic polyester, 25000 or more are desirable, and 40000 or more are still more desirable. Moreover, for making number average molecular weight or more into 100000, it requires for a long time at a reaction, and is industrially disadvantageous. Since the volatile matter generated by decomposition etc. at reacting for a long time increases, it is 100000 or less, as for number average molecular weight, 80000 or less are desirable, and 70000 or less are still more desirable.

[0010] In order to obtain the aliphatic polyester used for this invention, the method of carrying out ring opening polymerization of the cyclic ether to the method (ii) cyclic anhydride which carries out the polycondensation of (i) polybasic acid (or the ester) and the glycol etc. is mentioned.

[0011] As polybasic acid used by the method of (i), a succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, the Deccan dicarboxylic acid, an OKUTA decane dicarboxylic acid, dimer acids, or those ester is mentioned, for example, and ethylene glycol, a propylene glycol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, a deca methylene glycol, glycol, etc. are mentioned as a glycol, for example. Moreover, it is also possible to use polyoxy alkylene glycol as a part of glycol component, for example, polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, polyoxy tetramethylene glycols, and these copolymers are illustrated.

[0012] It may mix the first stage and the whole quantity of a polybasic acid (or the ester) component and a glycol component may be made to react on the occasion of manufacture of aliphatic polyester, or even if it divides and adds with advance of a reaction, it does not interfere. As a polycondensation reaction, also by combined use of the usual ester-interchange method or the esterifying method, and also both, it is possible and polymerization degree can be raised by making the inside of a reaction container pressurization or reduced pressure as occasion demands. It is usually necessary to use a small amount of catalyst for an ester exchange reaction. Although there will be especially no limit as a catalyst if usually used, organometallic compounds, such as Ti, germanium, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, Hf, V, Ir, La, Ce, Li, calcium, Mg, Sn, Ba, and nickel, organic acid chloride, a metal alkoxide, a metallic oxide, a metal hydroxide, a carbonate, phosphate, a sulfate, a nitrate, and a chloride are mentioned. The amount of the catalyst used is 0.001 - 5 weight section to the aliphatic polyester 100 weight section usually obtained, and this better ** is the 0.01 to 0.5 weight section.

[0013] The aliphatic polyester which has the structural unit which consists of the aforementioned polybasic acid (or the ester) and the aforementioned glycol by the above method of (i) is obtained. When the melting point of the aliphatic polyester obtained, a glass transition point, and economical efficiency are taken into consideration among these, the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of a succinic acid and the two or more-carbon number aforementioned glycol is desirable, and the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of the structural unit which consists of a succinic acid and ethylene glycol and/or a succinic acid, and 1 and 4-butanediol is still more desirable.

[0014] As a cyclic anhydride used by the method of (ii), a succinic anhydride, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, an anhydrous glutaric acid, an anhydrous adipic acid, an anhydrous citraconic acid, etc. are mentioned, for example. As cyclic ether, ethylene oxide, propylene-oxide, cyclohexene oxide, styrene-oxide, epichlorohydrin, allyl-glycidyl-ether, phenyl-glycidyl-ether, tetrahydrofuran, OKISEPAN, 1, and 3-dioxolane etc. is mentioned, for example. Ring opening polymerization can be performed by methods, such as a polymerization in the inside of a solvent, and a bulk polymerization, using a well-known ring-opening-polymerization catalyst.

[0015] The aliphatic polyester which has the structural unit which consists of the aforementioned cyclic anhydride and the aforementioned cyclic ether by the above method of (ii) is obtained. When the melting point of the aliphatic polyester obtained, a glass transition point, and economical efficiency are taken into consideration among these, the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of a succinic anhydride and the aforementioned cyclic ether is desirable, and the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of a succinic anhydride and ethylene oxide is still more desirable.

[0016] As a method of manufacturing efficiently industrially in comparatively short time in the method of obtaining such aliphatic polyester, the method of carrying out ring opening polymerization of the cyclic anhydride and cyclic ether of (ii) is more desirable.

[0017] Below, it explains in more detail about the cyclic anhydride of (ii), and the ring opening polymerization of cyclic ether.

[0018] Not homopolymerizing cyclic anhydrides, such as a succinic anhydride used for the method of (ii), until now was known. The polyester the acid component and the alcoholic component carried out [polyester] alternating copolymerization substantially may make it generate for a short time by adding sequentially and carrying out the polymerization of the cyclic ether to the bottom of existence of a polymerization catalyst to such a cyclic anhydride that is not homopolymerized.

[0019] This polymerization can be performed by methods, such as a polymerization in the inside of a solvent, and a bulk polymerization. By the polymerization in the inside of a solvent, it is made to dissolve in a solvent and a cyclic anhydride is used, and by the bulk polymerization, since melting of the cyclic anhydride is carried out, it is used for this invention.

[0020] A batch process or continuous system can also perform the polymerization in the inside of a solvent, and inert solvents, such as benzene, toluene, a xylene, a cyclohexane, n-hexane, a dioxane, chloroform, and a dichloroethane, can be raised as a solvent used in that case, for example.

[0021] As a polymerization catalyst, there is especially no limitation and it uses what is used in case ring opening polymerization of the polyester is usually carried out. For example, a tetramethoxy zirconium, a tetrapod ethoxy zirconium, A tetrapod-iso-propoxy zirconium, tetrapod-iso-butoxyzirconium, Tetrapod-n-butoxyzirconium, tetrapod-t-butoxyzirconium, TORIE -- an ibis -- a sial minium, tree n-propoxy aluminum, and tree iso-propoxy aluminum -- Tree n-butoxy aluminum, tree iso-butoxy aluminum, Tree sec-butoxy aluminum, Monod sec-butoxy-G iso-propoxy aluminum, Ethyl acetoacetate aluminum JIISOPUROIPIRETO, aluminum tris (ethyl acetoacetate), Tetrapod ethoxy titanium, tetrapod-iso-propoxytitanium, tetrapod-n-propoxytitanium, Tetra-n-butoxytitanium, tetrapod-sec-butoxytitanium, tetrapod-t-butoxytitanium, A tree iso-propoxy gallium, tree iso-propoxy antimony, Tree iso-butoxy antimony, trimethoxy boron, TORIETOKISHI boron, Tree iso-propoxy boron, tree n-propoxy boron, tree iso-butoxy boron, Tree n-butoxy boron, tree sec-butoxy boron, tree t-butoxy boron, A tree iso-propoxy gallium, tetramethoxy germanium, Tetrapod ethoxy germanium, tetrapod-iso-propoxy germanium, Tetrapod-n-propoxy germanium, tetrapod-iso-butoxy germanium, Tetrapod-n-butoxy germanium, tetrapod-sec-butoxy germanium, Metal ARUKOKIDO, such as tetrapod-t-butoxy germanium; An antimony pentachloride, Halogenides, such as a zinc chloride, a lithium bromide, chlorination tin (IV), a cadmium chloride, and boron-trifluoride diethylether; A trimethylaluminum, A triethylaluminum, diethyl aluminum chloride, ethyl aluminum dichloride, Alkylaluminum, such as tree iso-butyl aluminum; Dimethyl zinc, Dialkylzincs, such as diethylzinc and diisopropyl zinc; A triaryl amine, The third class amines, such as a triethylamine, a tree n-octyl amine, and a benzyl dimethylamine; A tungstophosphoric acid, A heteropolyacid and its alkali-metal salts, such as a

molybdophosphoric acid and a tungstosilicic acid; An acid chloride-ized zirconium, Zirconium compounds, such as zirconyl octylate, zirconyl stearate, and zirconyl nitrate, etc. are mentioned, and zirconyl octylate, a tetrapod alkoxy zirconium, and especially a thoria RUKOKI sial minium compound are desirable especially. Although there is especially no limit in the amount of the polymerization catalyst used, it is usually 0.001 - 10 % of the weight to the total quantity of a cyclic anhydride and cyclic ether. You may add to a cyclic anhydride and the addition method of a polymerization catalyst may be serially added like cyclic ether.

[0022] Although there will be especially no limit if polymerization temperature is temperature to which a cyclic anhydride and cyclic ether react, 50-150-degree C 10-250 degrees C are 100-150 degrees C still more preferably preferably. Although the pressure in a reaction container changes with the existence of reaction temperature and a solvent, or kinds of solvent on the occasion of a reaction, the increase in the unreacted cyclic ether accompanying elevation of the pressure by successive addition of cyclic ether will increase the polyether component in a resultant, and is not desirable. Therefore, the pressure in a reaction container is ordinary-pressure - 50 kgf/cm². It is ordinary-pressure - 15 kgf/cm² preferably and more preferably. Cyclic ether is added so that it may become.

[0023] To the cyclic-anhydride 100 weight section, per hour, serial addition of cyclic ether has desirable 3 - 90 weight section, and performs cyclic ether at a rate of 5 - 50 weight section more preferably.

[0024] When the addition speed of cyclic ether is slower than 3 weight sections of a minimum, it is not industrially desirable that a reaction serves as a long time and productivity falls etc. Moreover, when quicker than 90 maximum weight sections, the polyether component in a resultant increases and only the low polyester of the melting point is obtained.

[0025] In addition, serial addition of cyclic ether may be not adding cyclic ether collectively, and any of the method of dividing into the method and multi-stage story which are dropped continuously, and adding intermittently are sufficient as it. It is good to add continuously so that an addition may not be changed sharply with time preferably.

[0026] As a desirable embodiment of the above method of (ii) It is a pressure in a reaction container under existence of a polymerization catalyst to the reaction container which taught the cyclic anhydride which specifically makes a principal component the succinic anhydride dissolved into melting or the solvent 0 kgf/cm² - 50 kgf/cm² Maintaining It is desirable that adding sequentially the cyclic ether which makes an ethyleneoxide a principal component at a rate of per [3] hour - 90 weight sections to the cyclic-anhydride 100 weight section uses the aliphatic polyester of the ring breakage copolymer which was mentioned and was obtained in this way.

[0027] As for the cyclic anhydride in the method of (ii), and the reaction ratio of cyclic ether, it is desirable to make it become the ratio of 40 / 60 - 60/40 by these mole ratios, and if it takes into consideration that a residual cyclic anhydride and the end carboxyl group of aliphatic polyester reduce the physical properties of polyester, in order to add cyclic ether superfluously, it is still more desirable to make it become the ratio of 40 / 60 - 49/51. By doing in this way, less than 50% of the end carboxyl group of aliphatic polyester turns into a carboxyl group, and thermal resistance improves. When it separates from the range of this ratio, an unreacted monomer may increase and yield may fall. After finishing adding serially the cyclic ether of the specified quantity determined in consideration of the aforementioned mole ratio by this invention, it is desirable to continue a polymerization and to ripe with the aforementioned reaction temperature. What is necessary is just to separate the polyester generated from the polymerization system after a digestion reaction.

[0028] A low case [10000], macromolecule quantification may be further carried out by the ester exchange reaction, the aliphatic polyester obtained by the method of (i) and (ii) may also make it react with various chain extension agents, and number average molecular weight may carry out macromolecule quantification.

[0029] As a chain extension agent, isocyanate, epoxy, an aziridine, oxazoline, a polyvalent metal compound, a polyfunctional acid anhydride, phosphoric ester, phosphorous acid ester, etc. are mentioned, and a kind or two sorts or more may be combined.

[0030] Although there is especially no limit as an isocyanate compound, it is what has two or more

isocyanato groups in a monad. For example, tolylene-diisocyanate (it is called "TDI"), 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (it is called "MDI"), Hexamethylene diisocyanate, a xylylene diisocyanate, a meta-xylylene diisocyanate, 1, 5-naphthalene diisocyanate, hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, A hydrogenation tolylene diisocyanate, a hydrogenation xylylene diisocyanate, isocyanate-compounds [, such as an isophorone diisocyanate,]; -- buret polyisocyanate compound; like Sumi Joule N (the Sumitomo Beyer urethane company make) -- Desmodur IL -- HL (Beyer A.G. company make), the polyisocyanate compound which has an isocyanurate ring like Coronate EH (product made from Japanese Polyurethane Industry); The adduct polyisocyanate compound like Sumi Joule L (Sumitomo Beyer Urethane company make), The adduct polyisocyanate compound like Coronate HL (Japanese polyurethane company make) etc. can be mentioned. These can be used independently and also they can also use two or more sorts together. Moreover, you may use block isocyanate.

[0031] Although especially the reaction ratio of aliphatic polyester and an isocyanate compound is not limited, it is desirable that the ratios (NCO/OH (mole ratio)) of the isocyanato group which an isocyanate compound has, and the hydroxyl group which aliphatic polyester has are 0.5-3.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-1.5.

[0032] In addition, in order to promote the urethane-ized reaction of aliphatic polyester and an isocyanate compound, it is free to use well-known catalysts, such as an organotin compound and tertiary amine, if needed.

[0033] Although there is especially no limit as an epoxy compound, it is what has an at least two-piece epoxy group in a molecule. For example, ethylene glycol diglycidyl ether (poly), propylene-glycol (poly) diglycidyl ether, Polytetramethylene glycol diglycidyl ether, resorcinol diglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Adipic-acid diglycidyl ester, omicron-phthalic-acid diglycidyl ester, Terephthalic-acid diglycidyl ester, hydroquinone diglycidyl ether, Bisphenol S diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, Sorbitol polyglycidyl ether, sorbitan polyglycidyl ether, Polyglycerol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, Diglycerol polyglycidyl ether, triglycidyl tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, etc. are mentioned.

[0034] The reaction with an epoxy compound carries out the ring opening reaction of the epoxy compound to the method or cyclic anhydride which carries out ring opening polymerization of the cyclic ether to a cyclic anhydride first, and carries out the ring opening reaction of the epoxy compound to the method or cyclic anhydride to which the obtained aliphatic polyester and an epoxy compound are made to react, and cyclic ether simultaneously, and cyclic ether simultaneously, and has the method to which an epoxy compound is made to react further.

[0035] In addition, in order to promote the reaction of aliphatic polyester and an epoxy compound, it is free to use well-known catalysts, such as tertiary amine, quarternary ammonium salt, and an imidazole compound, if needed.

[0036] Although there is especially no limit as an aziridine compound, for example 2 and 2'-screw hydroxymethyl butanol-tris [3-(1-aziridinyl) propionate], An ethylene glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polyethylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A propylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polypropylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A tetramethylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polytetramethylene glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A - tetramethylen screw ethylene urea, and N and N'N, N'-pentamethylene screw ethylene urea, A - hexamethylene screw ethylene urea, and N and N'N, N'-heptamethylene screw ethylene urea, A - octamethylene screw ethylene urea, and N and N'N, N'-phenylene screw ethylene urea, N, an N'-toluylene screw ethylene urea, N, N'-diphenyl -4, a 4'-screw ethylene urea, 3, a 3 '- dimethyl diphenyl 4 and 4'-screw ethylene urea, 3, a 3 '- dimethoxy diphenyl 4 and 4'-screw ethylene urea, Diphenylmethane P, P-screw ethylene urea, etc. are mentioned. These kinds or two sorts or more can be used.

[0037] The amount of the aziridine compound used is 0.001 - 10 % of the weight to aliphatic polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0038] Although there is especially no limit as an oxazoline compound, for example 2-oxazoline, 2-

methyl-2-oxazoline, 2-ethyl-2-oxazoline, 2-isopropyl-2-oxazoline, 2-butyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, - screw - (2-oxazoline), and 2 and 2 '2, 2'-methylene-screw - (2-oxazoline), - ethylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2 '2, 2'-trimethylene-screw - (2-oxazoline), - tetramethylen-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2 '2, 2'-hexamethylene-screw - (2-oxazoline), - octamethylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2 '2, 2'-ethylene-screw - (4 and 4'-dimethyl-2-oxazoline), -p-phenylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2 '2, 2'-m-phenylene-screw - (2-oxazoline), 2 and 2'-m-phenylene-screw - (4 and 4'-dimethyl-2-oxazoline), a screw-(2-oxazolinyl cyclohexane) sulfide, a screw-(2-oxazolinyl norbornane) sulfide, etc. are mentioned. A kind or two sorts or more can be used out of these. They are 2 and 2'-m-phenylene-screw - (2-oxazoline) and a screw-(2-oxazolinyl norbornane) sulfide still more preferably.

[0039] Although especially the reaction ratio of aliphatic polyester and an oxazoline compound is not limited, it is desirable that the ratios (Ox/COOH (mole ratio)) of 2-oxazoline machine (Ox) which an oxazoline compound has, and the carboxyl group (COOH) which aliphatic polyester has are 0.5-10.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-5.0.

[0040] In addition, in order to promote the reaction of aliphatic polyester and an oxazoline compound, it is free to use well-known catalysts, such as an amine salt of an acid compound, if needed.

[0041] Although there is especially no limit as a polyvalent metal compound, an organometallic compound, a metal salt, a metal alkoxide, etc. more than divalent are mentioned.

[0042] As a desirable metal of the organometallic compound more than divalent, and/or a metal salt, zinc, calcium, copper, iron, magnesium, cobalt, barium, etc. are mentioned. Separation, recoverable zinc (II) acetylacetonate, zinc acetate, a zinc formate, propionic-acid zinc, a zinc carbonate, etc. are mentioned by making the opposite anion of a polyvalent metal compound into volatile matter after neutralization and out of the system of reaction still more preferably.

[0043] As a metal alkoxide, aluminum isopropoxide, a Monod sec-butoxy aluminum JIISOPUROPI rate, an aluminum ethylate, tetraisopropoxy titanium, tetra-n-butoxytitanium, tetrapod (2-ethylhexyloxy) titanium, tetrastearoyloxy titanium, etc. are mentioned.

[0044] Although especially the reaction ratio of aliphatic polyester and a polyvalent metal compound is not limited, it is desirable that ratios (metallic compounds/COOH (mole ratio)) with the carboxyl group which it has in neutralization with the carboxyl group of an aliphatic polyester end, the organometallic compound more than divalent, and/or a metal salt (for example, metallic compounds and polyester) are 0.1-2.0, and it is more desirable that it is 0.2-1.2.

[0045] It is desirable that it is 0.1-2.0 in the case of the reaction of the hydroxyl group of an aliphatic polyester end and a metal alkoxide (for example, the ratio of metallic compounds and the hydroxyl group which aliphatic polyester has) (metallic compounds/OH (mole ratio)), and it is more desirable that it is 0.2-1.2.

[0046] As a polyfunctional acid anhydride, especially a limit is 2 pyromellitic dianhydride and benzophenone tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride and butane, for example, although there is nothing. - 1, 2, 3, 4-tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride, a maleic-anhydride homopolymer, a maleic-anhydride-vinyl acetate copolymer, a maleic-anhydride-ethylene copolymer, a maleic-anhydride-isobutylene copolymer, a maleic-anhydride-isobutyl-vinyl-ether copolymer, a maleic-anhydride-acrylonitrile copolymer, a maleic-anhydride-styrene copolymer, etc. are mentioned.

[0047] The reaction with a polyfunctional acid anhydride carries out the ring opening reaction of the polyfunctional acid anhydride to the method or cyclic anhydride which carries out ring opening polymerization of the cyclic ether to a cyclic anhydride first, and carries out the ring opening reaction of the polyfunctional acid anhydride to the method or cyclic anhydride to which the obtained aliphatic polyester and a polyfunctional acid anhydride are made to react, and cyclic ether simultaneously, and cyclic ether simultaneously, and has the method to which a polyfunctional acid anhydride is made to react further.

[0048] The amount of the polyfunctional acid anhydride used is 0.001 - 10 % of the weight to aliphatic polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0049] although there is especially no limit as phosphoric ester or phosphorous acid ester -- a diester and

triester -- any are sufficient, and although a methyl, ethyl, a propyl, butyl, a phenyl, 2-ethylhexyl, etc. are mentioned as an ester machine, when reactivity and economical efficiency are taken into consideration, a methyl, ethyl, and a phenyl are desirable

[0050] The amount of phosphoric ester or the phosphorous acid ester used is 0.001 - 10 % of the weight to aliphatic polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0051] The reaction temperature of a chain extension agent and aliphatic polyester has desirable 20-250 degrees C, and it is 100-200 degrees C more preferably.

[0052] Although the reaction method of a chain extension agent and aliphatic polyester does not have especially a limit, aliphatic polyester is melted to a suitable solvent and the method of making it react with a chain extension agent, the method to which carry out heating melting of the aliphatic polyester, and it is made to react with a chain extension agent are mentioned.

[0053] Thus, the flexible-ized polyester resin constituent of this invention is obtained by carrying out the melting reaction of the aromatic polyester and aliphatic polyester which were obtained.

[0054] As a melting reaction, an ester exchange reaction and a reaction with various chain extension agents are mentioned. although a melting reaction changes with various conditions, such as a kind of aromatic polyester made to react, a kind of aliphatic polyester, concentration of the end group, a kind of chain extension agent, and a moisture regain in the system of reaction, -- general -- the inside of a nitrogen air current -- 150 degrees C or more 200 degrees C or more are preferably performed still more preferably by any under 250 degrees C or more, pressurization, reduced pressure, or an ordinary pressure they are

[0055] As a chain extension agent, the aforementioned isocyanate, epoxy, an aziridine, oxazoline, a polyvalent metal compound, a polyfunctional acid anhydride, phosphoric ester, phosphorous acid ester, etc. are mentioned, and a kind or two sorts or more may be combined.

[0056] Although especially a limit does not have the reaction ratio of aliphatic polyester and an aromatic polyester, it is desirable to make it set to 5 / 95 - 95/5 by the weight ratio of aliphatic polyester and an aromatic polyester. If there is less aliphatic polyester than this range, the effect of flexible-izing decreases and it is not desirable. Moreover, the melting point becomes low and is not desirable if [than this range] more.

[0057] The value when flexible-ization said by this invention creating a film with a thickness of 200 microns for the polyester resin obtained by the reaction of aliphatic polyester and an aromatic polyester with a compacting machine the condition for [260 degrees-C and 150 kgf/cm] 2 or 2 minutes, and measuring a modulus of elasticity in tension according to ASTM-D 882-90 (the A method) is 10 - 20000 kgf/cm² and being [it / 100 - 10000 kgf/cm²]-preferably ****. When moduli of elasticity in tension are less than two 10 kgf/cm, the moderate waist is lost and it is hard to deal with it. When a modulus of elasticity in tension exceeds 20000 kgf/cm², flexibility is lost and the feature as wrapping is lost.

[0058] The Lynn system compound, a sulfur ester system compound, a hindered phenol system compound, and a hindered amine system compound can be added as occasion demands to suppression and prevention of the randomization reaction of aliphatic polyester and an aromatic polyester.

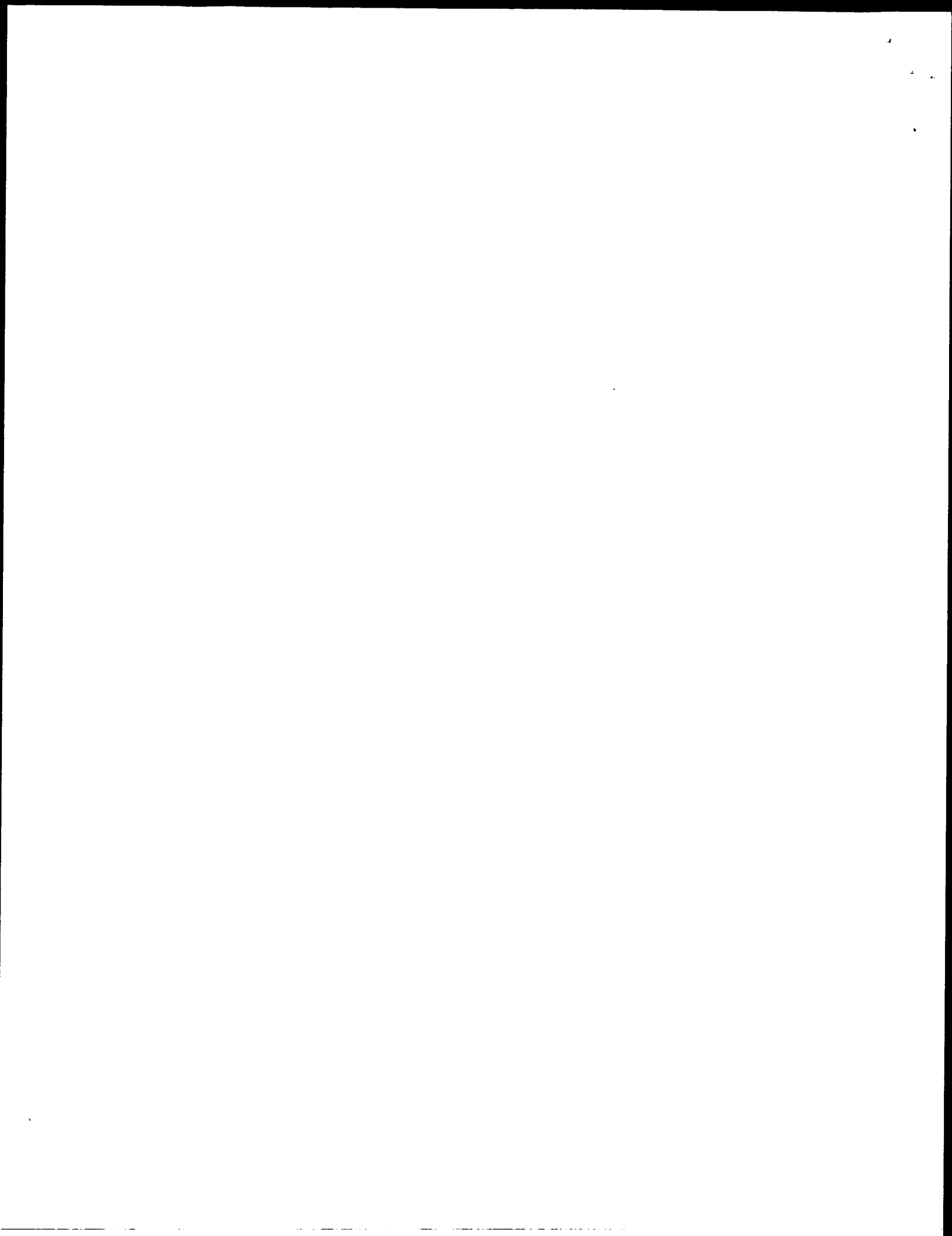
[0059] Thus, the need is accepted at the obtained polyester resin which turned flexibly, and it is a book about other components, for example, a crystalline-nucleus agent, a pigment, a color, a heat-resistant agent, an antioxidant, a weathering agent, lubricant, an antistatic agent, a stabilizer, a bulking agent, a reinforcement, a flame retarder, a plasticizer, and other polymers.

[0060]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example explains this invention still more concretely. In addition, the section in an example expresses the weight section. The evaluation method enforced in the example is as follows. The result was summarized and it was shown in Table 1 and 2.

[0061] (Molecular weight) The number average molecular weight of polystyrene conversion was measured using the gel permeation chromatograph.

[0062] (Melting point) Using DSC (SSCby SEIKO electronic industry company 5200 type), 280 degrees C carried out melting maintenance for 5 minutes under the nitrogen air current, and, subsequently



sample 20mg was quenched by liquid nitrogen. Endothermic peak temperature based on crystal melting was made into the melting point in the process which carries out the temperature up of this sample the speed for 6-degree-C/.

[0063] (Tension test) The film with a thickness of 200 microns was created with the compacting machine the condition for [260 degrees-C and 150 kgf/cm] 2 or 2 minutes, and breaking strength, the degree of breaking extension, and the modulus of elasticity in tension were measured according to ASTM-D 882-90 (the A method).

[0064] (Example 1) The succinic-anhydride 500.0 section and the zirconyl octylate 4.90 section were added to the autoclave, and the nitrogen purge was performed. Subsequently, the temperature up of the autoclave is gradually carried out to the bottom of churning to 130 degrees C, a succinic anhydride is fused, and it is a pressure in an autoclave at this temperature 4.0 - 8.5 kgf/cm² The ethyleneoxide 231.1 section was continuously introduced over 4.0 hours at the addition speed of the 58 sections per hour, maintaining. After performing the digestion reaction at 130 degrees C after ethyleneoxide introduction for 1.0 hours, the polymerization product was obtained by returning a system to ordinary temperature. The operation which is made to dissolve the obtained polymerization product in chloroform, and carries out sedimentation refining in a tetrahydrofuran was repeated 3 times, and aliphatic polyester (1) was obtained. It was 99.2% when asked for the yield of this aliphatic polyester (1). Moreover, the melting point according [the number average molecular weight by GPC measurement] to 13500 and DSC was 101.2 degrees C.

[0065] The aliphatic polyester (1) 25.0 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG[by Kanebo, Ltd.]- 7) 75.0 section which were obtained were taught to the flask, among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.1 - 0.2mmHg, it was made to react on 280-degree C conditions for 1.0 hours, and the polyester resin (1) which turned flexibly was obtained.

[0066] (Example 2) The aliphatic polyester (1) 85.6 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG[by Kanebo, Ltd.]- 7) 85.6 section which were obtained in the example 1 were taught to the flask, among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.1 - 0.2mmHg, it was made to react on 280-degree C conditions for 1.0 hours, and the polyester resin (2) which turned flexibly was obtained.

[0067] (Example 3) After performing a nitrogen purge 3 times in addition to the 50ml separable flask which attached a thermometer, stirring equipment, and the nitrogen introduction pipe for the aliphatic polyester (1) 12.0 section obtained in the example 1, it was made to react on conditions with a temperature of 240 degrees C under reduced pressure of 0.9 - 1.1mmHg with the vacuum pump equipped with the trap dipped in the dry ice-methanol among a nitrogen air current for 2.5 hours, and aliphatic polyester (2) was obtained. The melting point according [the number average molecular weight by GPC measurement] to 52000 and DSC measurement was 102.2 degrees C.

[0068] The aliphatic polyester (2) 25.0 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG[by Kanebo, Ltd.]- 7) 75.0 section which were obtained were taught to the flask, among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.1 - 0.2mmHg, it was made to react on 280-degree C conditions for 1.0 hours, and the polyester resin (3) which turned flexibly was obtained.

[0069] (Example 4) The aliphatic polyester (2) 40.0 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG[by Kanebo, Ltd.]- 7) 60.0 section which were obtained in the example 3 were taught to the flask, among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.1 - 0.2mmHg, it was made to react on 280-degree C conditions for 1.5 hours, and the polyester resin (4) which turned flexibly was obtained.

[0070] (Example 1 of comparison) The succinic-anhydride 60.06 section, the ethylene glycol 37.24 section, and the zirconyl octylate 0.36 section were added to the separable flask with an equipped with the thermometer, the agitator, the nitrogen introduction pipe, and the diverging condensator capacity of 200ml, and the nitrogen purge was performed. Next, it was made to react for 3.5 hours and 106-170 degrees C of polymerization products were obtained. The number average molecular weight by GPC measurement was 2100.

[0071] Taught the polymerization product 25.0 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG [by Kanebo, Ltd.]- 7) 75.0 section which were obtained to the flask, it was made to react on 280-degree C conditions under reduced pressure of 0.1 - 0.2mmHg among a nitrogen air current for 1.0 hours, and

polyester resin (1') was obtained.

[0072] (Example 2 of comparison) Flexible polyester resin [which turned] (1) - (3) of this invention was compared with physical properties using the polyethylene terephthalate (bell pet EFG[by Kanebo, Ltd.]- 7).

[0073]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
脂肪族ポリエステル：芳香族 ポリエステル（重量比）	1 : 3	1 : 1	1 : 3	2 : 3
融点（℃）	2 2 5	2 1 2	2 3 1	2 1 3
破断強度（kgf/cm ² ）	2 2 4	2 4 1	2 6 0	2 3 0
破断伸度（％）	4 2 0	4 3 8	4 5 0	4 2 0
引張弾性率（kgf/cm ² ）	8 7 0 0	1 4 0 0	9 2 0 0	1 8 0

[0074]

[Table 2]

	比較例 1	比較例 2
脂肪族ポリエステル：芳香族 ポリエステル（重量比）	1 : 3	— : 1
融点（℃）	1 8 7	2 6 3
破断強度（kgf/cm ² ）	1 8 9	2 4 5 0
破断伸度（％）	3 8 0	1 5 0
引張弾性率（kgf/cm ² ）	6 7 0 0	4 0 0 0 0

[0075]

[Effect of the Invention] According to this invention, there is no physical-properties fall by the randomization reaction which occurs by heating in the case of molding of the block KOPORI ester which consists of an aliphatic polyester component and an aromatic-polyester component, there are few bleed outs of a plasticizer, and they have flexibility, and the polyester resin which is replaced with a

transparent elasticity vinyl chloride and which turned flexibly can manufacture efficiently. This resin can be used effective in wrapping, the miscellaneous-goods article for days, etc.

[Translation done.]

